

Enhanced English Abstract for CH 432119 from Derwent

1 / 1 WFAT - ©The Thomson Corp.

Derwent Accession :

1967-05269G [00]

Cross Reference :

1966-13515F 1967-05156G 1966-13516F

Title :

Protection of organic materials against microorganism contamination by treating then with halogen-o-hydroxyphenylethers

Derwent Class :

C00

Patent Assignee :

(CIBA) GEIGY AG J R

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

5

Patent Number :

GB1024022 A 0 DW196800 Eng *

CH-432119 A 0 DW196801 Ger

DE1492346 A 0 DW196801 Ger

NL-133434 B 0 DW196801 Dut

US3506720 A 0 DW196801 Eng

US3642872 A 0 DW196801 Eng

Priority Number :

1963CH-0002250 19630222

Abstract :

GB1024022 A

(A) Process for the protection of organic materials against contamination by microorganisms by treating them with a halogen-o-hydroxyphenylether of the general formula:- (p = 1-5 Hal = same or different halogen and one or both of the benzene rings A and B may be opt. substd. by Cl-4 alkyl, Cl-4 halogenated alkyl, Cl-4 alkoxy, CN, allyl, NH2 or acetyl) or with a cpd. derived from I by acylation of the o-hydroxy-group. (B) Antimicrobial compositions contng. I as active ingredient. I are effective against both gram positive and gram negative bacteria, e.g. Staphylococcus aureus SG 511, Bacillus mesentericus, Sarcina spec. andesp. against Escherichia coli and other gram negative bacteria. The cpds. are esp. suitable for the protection of organic materials, esp. fibres, against contamination with micro-organisms.

Manual Codes :

CPI: C10-A09B C10-A12C C10-A15 C10-B01A C10-B02A C10-B03A C10-E02
C10-G02 C12-A01 C12-C09

Update Basic :

1968-00

Update Equiv. :

1968-01



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

| CODE | DATE | NTD |
|--------------|-------------|------|
| ANKOM | 23 FEB 2005 | GIPS |
| DATA ENTERED | | |
| FINAL CHECK | | |



Klassierung:

45 I, 9/26

Int. Cl.:

A 01 n 9/26

Gesuchnummer:

14846/63

Anmeldungsdatum:

22. Februar 1963, 18 1/2 Uhr

Patent erteilt:

15. März 1967

Patentschrift veröffentlicht:

15. September 1967

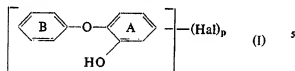
HAUPTPATENT

J. R. Geigy AG, Basel

Verwendung von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern als antimikrobielle Mittel

Dr. Ernst Model, Basel, und Dr. Jakob Bindler, Riehen, sind als Erfinder genannt worden

1
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel I,



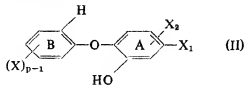
in der

Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können, als antimikrobielle Mittel mit Ausnahme der Behandlung nichtkonfektionierter Textilien.

Als Halogene kommen in Formel I Fluor, Brom, Jod und insbesondere Chlor in Frage.

Als niedere Alkyl- und Alkoxygruppen in den Benzolringen kommt vorzugsweise die Methyl- bzw. Methoxygruppe, als niedere halogenierte Alkylgruppen namentlich die Trifluormethylgruppe in Betracht.

Eine besonders gute Wirksamkeit gegen Mikroorganismen zeigt eine Gruppe von erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxydiphenyläthern, welche der Formel II entsprechen:



In dieser Formel bedeuten

X₁ Wasserstoff oder Halogen,X₂ Wasserstoff oder, sofern X₁ Wasserstoff oder Chlor ist, auch Chlor,

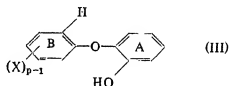
X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5, und für den Fall, daß X₁ und X₂ je Wasserstoff sind, 3 bis 5.

2
Die Gesamtzahl der Halogenatome im Molekül beträgt höchstens 5, und die Benzolringe können noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten.

Unter diesen bevorzugten Halogen-o-hydroxydiphenyläthern der Formel II treten durch ihre besonders gute bakterizide Wirkung zwei Klassen hervor:

nämlich die im Benzolring A unhalogenierten der Formel III,

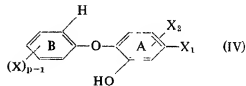


in der

X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 3 bis 5 bedeuten,

und die im Benzolring A in p-Stellung zur Ätherbindung halogenierten o-Hydroxy-diphenyläther der Formel IV,

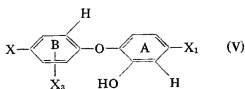


in der

X und X₁ unabhängig voneinander je Halogen,X₂ Wasserstoff oder, sofern X₁ Chlor ist, auch Chlor und p eine positive ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

In den Verbindungen der Formeln III und IV können die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten.

Eine bevorzugte Untergruppe der letztgenannten Halogen-o-hydroxy-diphenyläther der Formel IV entspricht der Formel V,



in der

X und X₁ Halogen und
X₃ Wasserstoff oder Halogen bedeuten und die Benzol-
ringe noch niedere Alkylgruppen enthalten können.
Die Verbindungen der Formel I erhält man nach ver-
schiedenen an sich bekannten Methoden.

Eine erste Darstellungsart besteht darin, daß man
die Diazoniumverbindung entsprechend 2-Amino-
halogen-diphenyläther verkocht.

Geeignete 2-Amino-halogen-diphenyläther sind z. B.:

- 2-Amino-2',4',5'-trichlor-,
- 2-Amino-4,4'-dichlor-,
- 2-Amino-4-chlor-4'-brom-,
- 2-Amino-4-brom-4'-chlor-,
- 2-Amino-4-chlor-4'-fluor-,
- 2-Amino-4,3',4'-trichlor-,
- 2-Amino-4,2',4'-trichlor-,
- 2-Amino-4,2',4',5'-tetrachlor-,
- 2-Amino-4,4'-dichlor-3'-methyl-, oder
- 2-Amino-4,4'-dichlor-3'-trifluormethyl-
diphenyläther.

Die hierfür als Ausgangsverbindungen verwendbaren
Halogen-o-amino-diphenyläther kann man beispiels-
weise durch Kondensation der entsprechenden 1-Nitro-2-
fluor-, -chlor- oder -brom-benzole mit Phenolen bzw.
Phenolaten und Reduktion des entstandenen Halogen-o-
nitro-diphenyläthers herstellen.

Das Diazotieren der 2-Amino-halogen-diphenyläther
und Verkohlen der 2-Diazoverbindungen erfolgt nach an
sich bekannten Methoden.

Eine zweite Darstellungsmethode besteht darin, daß
man ein gegebenenfalls weitere Halogenatome enthal-
tendes 1-Nitro-2-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol oder ein
1-Nitro-4-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol in Gegen-
wart säurebindender Mittel mit einem gegebenenfalls
halogenhaltigen 1-Hydroxy-2-alkoxy-benzol zum ent-
sprechenden o-Nitro-o-alkoxy-diphenyläther bzw. p-
Nitro-o-alkoxy-diphenyläther kondensiert und in belie-
biger Reihenfolge die Alkoxygruppe entalkyliert sowie
die Nitro-zur Aminogruppe reduziert, letztere diazotiert
und die Diazgruppe durch Wasserstoff oder Halogen
ersetzt, wobei durch die Wahl der Ausgangsverbindun-
gen bzw. die Leitung der Operationen dafür zu sorgen
ist, daß der entstehende o-Hydroxy-diphenyläther min-
destens ein Halogenatom enthält.

Als 1-Nitro-2-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol-
verbindungen eignen sich z. B. 1-Nitro-2-fluor-, -chlor- oder
-brom-benzol, 1-Nitro-2,3- oder -2,5-dichlor- oder
-dibrom-benzol oder 1-Nitro-2-brom-5-chlor-benzol;
geeignete 1-Nitro-4-chlor- oder -brom-benzolverbindungen
sind beispielsweise 1-Nitro-4-chlor- oder -brom-benzol
oder 1-Nitro-3,4-dichlor- oder -dibrom-benzol.

Hiermit zu kondensierende, geeignete 1-Hydroxy-2-
alkoxy-benzolverbindungen sind z. B.:

- 1-Hydroxy-2-methoxy- oder -äthoxy-benzol,
- 1-Hydroxy-2-methoxy- oder -äthoxy-4-chlor- oder
-brom-benzol,
- 1-Hydroxy-2-methoxy-4,5-dichlor- oder
-dibrom-benzol oder
- 1-Hydroxy-2-methoxy-trichlor-benzol.

In diesem Verfahren wird die Kondensation nach
bekannten Methoden durchgeführt. Als säurebindende
Mittel verwendet man hierfür beispielsweise Natron- oder
Kalklauge. Die Entalkylierung der Alkoxygruppe sowie
die Reduktion der o-Nitro- bzw. p-Nitrogruppe zur
Aminogruppe, die Diazotierung der letzteren und die
Ersetzung der Diazgruppe durch Halogen oder Wasser-
stoff erfolgt ebenfalls nach an sich bekannten Verfahren.

Nach einem dritten Verfahren kondensiert man ein
gegebenenfalls weiteres Halogen enthaltendes 1-Alkoxy-
2-chlor- oder 1-Alkoxy-2-brom-benzol mit dem Alkali-
salz eines gegebenenfalls halogenhaltigen 1-Hydroxyben-
zols in Gegenwart von Kupfer oder Kupfer(I)salzen zum
entsprechenden o-Alkoxy-diphenyläther, wobei die Kom-
ponenten so zu wählen sind, daß das Endprodukt min-
destens 1 Halogen enthält, und führt alsdann die Alkoxy-
gruppe in die Hydroxylgruppe über.

Als 1-Alkoxy-2-chlor- bzw. -brom-benzolverbindun-
gen ist z. B. das 1-Methoxy-2-brom-benzol, als 1-Hy-
droxybenzol das 1-Hydroxy-3,4-dichlor-benzol zu
nennen.

Ein viertes Verfahren besteht in der Halogenierung
von o-Hydroxy-diphenyläthern, wobei man als Haloge-
nierungsmittel vorteilhaft elementares Chlor, Brom oder
SO₂Cl₂ verwendet.

Zu erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hy-
droxy-diphenyläthern gelangt man nach einem fünften
Verfahren durch Kondensation von gegebenenfalls weite-
res Halogen enthaltenden 2-Chlor-benzoesäuren, insbe-
sondere von 2,5-Dichlor-benzoesäure, mit allfällig
halogenierten 1-Hydroxy-2-alkoxy-benzolen, anschlie-
ßender Decarboxylierung und Entalkylierung der o-Al-
koxygruppe.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen
der Formel I stellen im allgemeinen farblose bis schwach
gelblich gefärbte feste Körper oder Flüssigkeiten dar,
welche entweder durch Destillation unter vermindertem
Druck oder durch Umkrystallisieren gereinigt werden
können. Sie zeichnen sich durch eine geringe Toxizität
für Warmblüter aus und sind für Augen und Haut in
den in Betracht kommenden Konzentrationen reizlos. Sie
sind in erster Linie gegen Bakterien wirksam, zeigen aber
auch im In-Vitro-Versuch eine fungizide Wirkung. Die
bakterizide Wirkung erstreckt sich sowohl auf gram-
positive als auch auf gramnegative Bakterien, so z. B.
auf Staphylococcus, z. B. Staphylococcus aureus SG 511,
Bacillus mesentericus, Sarcina spec. und besonders auf
Coliformen, wie auf Escherichia coli 96 und andere
gramnegative Organismen. Ein weiterer Vorteil der
erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxy-di-
phenyläther ist ihre Farblosigkeit oder geringe Eigen-
farbe. Diese Eigenschaft erschließt ihnen viele Verwen-
dungsgebiete, welche bekannten stark farbigen Verbin-
dungen verschlossen sind.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen
sind in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnter Natron-
und Kalklauge und in praktisch allen organischen Lö-
sungsmitteln löslich. Dank dieser Löslicheitseigenschaft
ist ihre Anwendbarkeit zur Bekämpfung von Mikroor-
ganismen, insbesondere von Bakterien, und zum Schützen
von organischen nichttextilen Materialien und Gegen-
ständen vor dem Befall von Mikroorganismen sehr viel-
seitig.

So kann man sie direkt in das zu schützende Mate-
rial einarbeiten, beispielsweise in Material auf Kunst-
harzbasis, in Papierbehandlungsflotten, in Druckver-
dicker aus Stärke oder Celluloseabkömmlingen, in

Lacke und Anstrichfarben, welche z. B. Casein enthalten, in Zellstoff, in Papier, in tierische Schleime oder Öle, in Permanentschichten auf Basis von Polyvinylalkohol, in kosmetische Artikel, wie in Seifen, z. B. in Hand- oder Toilettenseifen, in Salben oder Puder usw. Ferner kann man sie auch Zubereitungen anorganischer oder organischer Pigmente für das Malergewerbe, Weichmachern usw. begeben.

Dann kann man die Halogen-o-hydroxy-diphenyläther in Form ihrer organischen Lösungen, z. B. als sogenannte «Sprays», oder als Trockenreiniger oder zum Imprägnieren von Holz verwenden, wobei als organische Lösungsmittel vorzugsweise mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, insbesondere Petrofraktionen, aber auch mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie niedere Alkohole, z. B. Methanol oder Äthanol oder Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, in Frage kommen.

Ferner kann man sie, zusammen mit Netz- oder Dispersierungsmitteln, in Form ihrer wäßrigen Dispersionen verwenden, z. B. zum Schützen von Substanzen, die zum Verrotten neigen, wie zum Schützen von Leder, Papier usw.

Wirkstofflösungen oder -dispersionen, die zum Schützen dieser Materialien verwendet werden können, weisen vorteilhaft einen Wirkstoffgehalt von mindestens 0,001 g/Liter auf.

Die wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen enthalten mit Vorteil auch noch Waschmittel, beispielsweise anionische Verbindungen, wie durch Lipophile Gruppen substituierte aromatische Sulfonsäuren bzw. deren wasserlösliche Salze, etwa das Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, oder wasserlösliche Salze von Schwefelsulfonestern höhermolekularer Alkohole oder ihrer Polyglykoläther, beispielsweise lösliche Salze von Dodecylalkohol-sulfat, oder von Dodecylalkohol-polyglykoläther-sulfat oder Alkalisalze höherer Fettsäuren (Seifen), ferner nichtionogene waschaktive Substanzen, wie Polyglykoläther höherer Fettkohole, ferner Polyglykoläther höhermolekularkalkylierter Phenole sowie auch sogenannte «amphotere» waschaktive Substanzen, etwa Umsetzungsprodukte der Alkalisalze niedriger Halogenfettsäuren mit lipophile Reste enthaltenden Polyalkylenpolyaminen, z. B. mit Lauryldiäthylentriamin. Daneben kann die Flotte auch noch übliche Hilfsstoffe, wie wasserlösliche Perborate, Polyphosphate, Carbonate, Silikate, optische Aufheller, Weichmacher, sauer reagierende Salze, wie Ammonium- oder Zinksilicofluorid oder gewisse organische Säuren, wie Oxalsäure, ferner Appreturmittel, z. B. solche auf Kunstharzbasis oder Stärke, enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxydiphenyläther verleihen in den vorstehend genannten Konzentrationen sowohl der Flotte als auch dem damit behandelten Material eine weitgehende und remanente Keimfreiheit gegen Staphylococcus und Coliformen, die selbst nach Belichten des Wirkstoffes bzw. der damit behandelten Ware bestehenbleibt. Sie unterscheiden sich von vorbekannten Verbindungen durch ihre Lichtbeständigkeit auf dem damit behandelten Material sowie durch ihre hohe Aktivität und Wirkungsbreite gegen grampositive und gramnegative Organismen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I können auch in Kombination mit anderen antimikrobiisch wirksamen Stoffen angewendet werden, z. B. zusammen mit halogenierten Salicylsäurealkamiden und -amiden, mit halogenierten Diphenylarnststoffen, mit halogenierten Benzoxazolen oder Benzoxa-

zolenen, mit Ploychlor-hydroxy-diphenylmethanen, mit Halogen-dihydroxy-diphenylsulfiden, mit bakteriziden 2-Imino-imidazolidinen oder tetrahydropyrimidinen oder mit bioziden quaternären Verbindungen oder mit gewissen Dithiocarbaminsäurederivaten, wie mit Tetramethylthiuramdisulfid. Die erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxy-diphenyläther sind gegen die Schweißgeruch erzeugende Bakterienflora sehr wirksam und darum und wegen ihrer geringen Toxizität als desodorierende Mittel für Wäsche und inkorporiert in Reinigungsmitteln, wie in Seifen oder in Haarwaschmitteln oder als Zusätze für kosmetische Mittel, wie Salben oder Cremes, geeignet.

In den folgenden Versuchen und Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

I. Anwendung in Waschlöte.
Einer Waschlöte, die 1,5 g im Liter Natriumseife enthält, wird einer der nachfolgend angegebenen Wirkstoffe, der zur leichteren Dispersierung in Äthylenglykolmonomethyläther (im Verhältnis von 1 Teil Wirkstoff zu 20 Teilen Lösungsmittel) vorgelöst worden ist, in einer Konzentration von 25 mg/l zugesetzt. In diese Flotte geht man mit Gebrauchswäsche aus Baumwolle ein (Flottenverhältnis 1 : 20) und erwärmt auf 90°. Das Waschgut wird 20 Min. bei dieser Temperatur behandelt, anschließend zweimal während 3 Min. bei 40° und in einem Flottenverhältnis von 1 : 20 mit Permut-Wasser gespült, zentrifugiert, getrocknet und gebügelt.

II. Prüfung der Wirkung auf Bakterien
Kreisrunde Prüflinge von je 20 mm Durchmesser der gemäß Abschnitt I gewaschenen und fertiggestellten Wäsche werden auf Agarplatten aufgelegt, die entweder 24 Std. alten Kulturen von *Staphylococcus aureus* SG 511 oder mit *Escherichia coli* 96 vorbeimpft sind. Die Agarplatten werden 24 Std. bei 37° bebrütet.

III. Ergebnis

Die mit den nachfolgenden Halogen-o-hydroxydiphenyläthern behandelten kreisförmigen Prüflinge weisen weder *Staphylococcus aureus* SG 511 noch *Escherichia coli* 96 auf und bilden auf dem Agar um die Prüflinge herum einen von Bakterien freien Hof.

IV. Wirkstoffe

In diesem Beispiel wurden folgende Halogen-o-hydroxydiphenyläther getestet:

- 3',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,5,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,5,2',4'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther und
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

Verwendet man in diesem Beispiel anstelle von 25 mg/l Wirksubstanz 100 mg/l und verföhrt im übrigen wie im Beispiel angegeben, so erzielt man ähnliche Erfolge mit den folgenden weiteren Halogen-o-diphenyläthern:

- 4,4'-Dichlor-3'-trifluormethyl-2-hydroxy-diphenyläther und
- 5,4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther.

Beispiel 2

Gleichen Teilen einer Waschlötte, die 0,3 g pro Liter Octylphenolpolyglykoläther und 1,7 g im Liter «Waschkalk» (Natriumpolyphosphat) enthält, werden je die 25 mg pro Liter entsprechende Menge einer Lösung der nachstehend angegebenen Wirkstoffe in Äthylenglykolmonomethyläther (1 Teil Wirkstoff in 20 Teilen Lösungsmittel) zugesetzt. Im Flottenverhältnis von 1 : 20 werden Abschnitte von Baumwollwäsche je 20 Min. lang in den beschriebenen Zubereitungen bei 90° gewaschen, dann mit Permutit-Wasser im Flottenverhältnis von 1 : 20 gespült, anschließend zentrifugiert, getrocknet und gebügelt.

Die Prüfung der gewaschenen und fertiggestellten Wäscheabschnitte wird nach den in Beispiel 1, Abschnitt II, angegebenen Methoden durchgeführt. Die in Gegenwart der nachfolgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther gewaschenen kreisförmigen Prüflinge zeigen kein Wachstum von *Staphylococcus aureus* SG 511, von *Escherichia coli* 96, und die Prüflinge verursachen auf dem vorbeimpften Agar eine deutliche Hemmzone des Bakterienwachstums.

In diesem Beispiel wurden als Schutzstoffe die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther geprüft:

- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther und
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

Beispiel 3

Gleichen Teilen einer Waschlötte, die 1,5 g im Liter Natriumseife enthält, wird je einer der nachstehend angegebenen Wirkstoffe, der zur leichteren Dispergierung in Äthylenglykolmonomethyläther vorgelöst worden ist (1 Teil Wirkstoff in 20 Teilen Lösungsmittel), in einer Konzentration von 100 mg im Liter zugesetzt. In diesen Zubereitungen werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 je Gebrauchswäsche aus Wolle bei 40° gewaschen. Das Waschgut wird 20 Min. bei dieser Temperatur belassen und anschließend 2mal während 3 Min. bei 40° mit Permutit-Wasser bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 gespült, zentrifugiert und getrocknet.

Die Prüfung der behandelten Ware auf ihre Resistenz gegen Bakterienwachstum erfolgt auf die in Beispiel 1, Abschnitt II, angegebene Art und Weise. Die gemäß Abschnitt I mit den nachfolgenden Wirkstoffen behandelte

Ware blieb frei von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96, und es bildete sich auf dem Agar um die Prüflinge herum ein von Bakterien freier Hof.

Es wurden die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther geprüft:

- 3',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4'-Difluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,5,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,5,2',4'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther,
- 5,4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther und
- 5-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther.

Beispiel 4

Es wird gleichen Teilen der in Beispiel 2 beschriebenen Waschlötte anstelle von 25 mg pro Liter Wirkstoff je 100 mg pro Liter Wirkstoff zugesetzt. Mit diesen Zubereitungen wird je ein Abschnitt Wäsche aus Wolle gewaschen und wie in Beispiel 3 angegeben fertiggestellt.

Die Prüfung der behandelten Ware auf ihre Resistenz gegen Bakterienwachstum erfolgt auf die in Beispiel 1, Abschnitt II, angegebene Art und Weise. Sie ergab völlige Abwesenheit von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96 auf der behandelten Ware. Die Prüflinge sind auf dem Agar von einer deutlichen bakterienfreien Zone umgeben.

Die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther wurden getestet:

- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther und
- 4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther.

Beispiel 5

Mit Flottenzubereitungen gemäß Beispiel 3 werden Wäsche aus Nylon-Stapelfasern auf die in Beispiel 3 beschriebene Art und Weise behandelt. Die Prüfung der behandelten Ware auf Resistenz gegen Bakterienwach-

tum erfolgt entsprechend den Angaben des Beispiels 1, Abschnitt II.

Auch hier zeigte sich die behandelte Ware frei von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96. Die Prüflinge sind auf dem Agar von einer deutlich bakterienfreien Zone umgeben.

Die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther wurden geprüft:

- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther und
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

Beispiel 6

Es wird eine Flotte gemäß Beispiel 4 zubereitet. Darin werden Wäsche aus Nylon-Stapelfasern wie in Beispiel 3 angegeben behandelt und fertiggestellt und gemäß Beispiel 1, Abschnitt II, geprüft. Die behandelte Ware erweist sich als frei von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96. Die Prüflinge sind auf dem Agar von einer deutlich bakterienfreien Zone umgeben.

Es wurden die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther geprüft:

- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther und
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

Darstellung der in den vorangegangenen Beispielen verwendeten Halogen-o-hydroxy-diphenyläther

Nach der ersten Methode der Beschreibung (Verkothen der Diazoniumverbindung des entsprechenden 2-Amino-halogen-diphenyläthers) erhält man z. B. die nachfolgenden Verbindungen:

- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
Kp. 12-13: 192-196°;
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
Kp. 0,06: 140-145°;
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 78-79°;
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 79-80°;
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 77-78°;

- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 103-104°;
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 60-61°;
- 4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 147-148°;
- 4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 118-119°;
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther, F: 83-85°;
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
Kp. 15: 214-215°;
- 4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther, F: 53-54°;
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther,
Kp: 206-211° und
- 4,4'-Dichlor-3'-trifluormethyl-2-hydroxy-diphenyläther, F: 63-65°.

Die hierfür als Ausgangsverbindungen verwendbaren 2-Aminohalogen-diphenyläther kann man beispielsweise durch Kondensation der entsprechenden 1-Nitro-2-chlor- oder -brom-benzole mit Phenolen und Reduktion des entstandenen Halogen-o-nitro-diphenyläthers herstellen.

Nach der zweiten Methode der Beschreibung [a) Kondensation von 1-Nitro-2- oder -4-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol mit 1-Hydroxy-2-alkoxy-benzolen, b) Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe, Diazotieren und Umwandlung der Diazoniumgruppe in Halogen bzw. Wasserstoff und c) Entalkylieren der Alkoxygruppe, wobei die Reihenfolge der Operationen b und c von Fall zu Fall verschieden ist] stellt man her:

- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 74-75°;
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther, F: 86-88°;
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 61-62°;
- 4,5,2',4'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
F: 89-90°;
- 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
Kp. 12-15: 225-229° und
- 4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 86-88°.

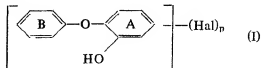
Nach der dritten Methode der Beschreibung (Kondensation von 1-Alkoxy-2-chlor- oder -brom-benzolen mit 1-Hydroxy-benzolen, wobei die beiden Reaktanten geeignet substituiert sind, und Entmethylieren der Alkoxygruppe erhält man z. B. 3',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther, Kp. 12: 199-202°.

Nach der vierten Methode der Beschreibung (Halogenierung von gegebenenfalls halogenhaltigen o-Hydroxy-diphenyläthern oder o-nieder-Alkoxy-diphenyläther und allfällige nachträgliche Entalkylierung) erhält man die Verbindungen:

- 4,5,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 96-97°;
- 5,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 78-79° und
- 5-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther, Kp. 15: 174-179°.

PATENTANSPRUCH

Verwendung von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel I,

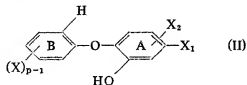


in der
Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können, als antimikrobielle Mittel mit Ausnahme der Behandlung nichtkonfektionierter Textilien.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel II



in der

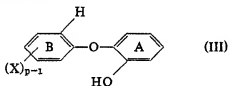
X₁ Wasserstoff oder Halogen,

X₂ Wasserstoff oder, sofern X₁ Wasserstoff oder Chlor ist, auch Chlor,

X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 und für den Fall, daß X₁ und X₂ je Wasserstoff sind, 3 bis 5 bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Halogenatome im Molekül höchstens 5 beträgt und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können.

2. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel III

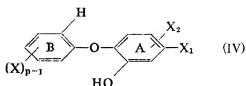


in der

X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 3 bis 5 bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können.

3. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel IV,



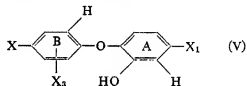
in der

X und X₁ unabhängig voneinander je Halogen,

X₂ Wasserstoff oder, sofern X₁ Chlor ist, auch Chlor und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können.

4. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel V,



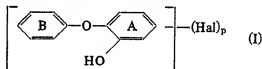
in der

X und X₁ Halogen und

X₃ Wasserstoff oder Halogen

bedeuten und die Benzolringe noch niedere Alkylgruppen enthalten können.

5. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel I,



in der

Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5

bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können, zusammen mit mindestens einer waschaktiven Substanz.

J. R. Geigy AG